

Исследование взаимодействия лазерного излучения с рассеивающими жидкими средами в условиях изменения функции распределения взвешенных частиц по размерам

И.Н.Шиганов, Д.М.Мельников, М.А.Якимова

Исследованы процессы переноса лазерного излучения в рассеивающих средах с изменяющейся во времени функцией распределения частиц по размерам. Рассмотрены случаи однокомпонентного раствора, в котором происходит рост кристаллов при замораживании, а также раствора с добавлением к нему частиц с постоянными во времени размерами. Приведены результаты экспериментальной проверки разработанной математической модели. Рассмотрена возможность применения полученных результатов для экспериментального определения концентрации металлических частиц в рассеивающих жидких средах.

Ключевые слова: рассеяние излучения, кристаллизация, нефелометрия, многокомпонентные рассеивающие среды.

1. Введение

Вопросам распространения лазерного излучения в рассеивающих средах посвящено значительное число работ [1–4]. Как правило, рассматриваются вещества, свойства которых не зависят от времени. Однако во многих случаях требуется описать процесс переноса излучения при изменении физико-химических и оптических параметров среды.

В настоящей работе исследуется рассеяние излучения в среде с изменяющимися во времени размерами рассеивающих частиц на примере растворов, в которых в процессе замораживания происходит рост кристаллов. Рассмотрен также случай, когда в такой среде присутствуют еще и рассеивающие центры, размеры которых не изменяются с течением времени. Для описания процесса рассеяния излучения использовался математический аппарат теории Ми совместно с теорией кристаллизации вещества Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова. Коэффициент рассеяния излучения, таким образом, представляет собой сложную функцию, аргументом которой является функция размеров частиц от времени.

Полученные результаты могут найти применение как при изучении свойств среды в процессе ее замораживания, так и для повышения точности нефелометрического экспресс-анализа веществ. Использование замораживания направлено на увеличение точности экспресс-измерений (концентрации примеси) и расширение потенциальных возможностей метода для определения эксплуатационных свойств сред. Повышение точности достигается за счет того, что концентрация примеси рассчитывается на всем интервале температур охлаждения, после чего получен-

ная серия измерений проходит соответствующую обработку.

Целью настоящей работы является проверка возможности применения метода лазерной нефелометрии для исследования рассеивающих растворов в процессе их замораживания при различных параметрах частиц примесей, а также для определения концентрации добавленной примеси.

Ряд принятых приближений позволяет сделать математическую модель достаточно простой и удобной для определения концентрации частиц в веществе. Проведена серия экспериментов, направленных на проверку пригодности предлагаемой математической модели.

2. Теоретическое исследование

При моделировании была рассмотрена следующая ситуация. Узкий коллимированный лазерный пучок падает по нормали на тонкий плоскопараллельный слой исследуемого вещества. Поле зрения приемника излучения ограничено диафрагмой, благодаря чему регистрируется только прямо прошедшее и однократно рассеянное вперед излучение. В этом случае интенсивность прошедшего излучения может быть определена с помощью уравнения Бугера–Ламберта–Бера с заменой показателя поглощения на показатель ослабления [1].

Ослабление излучения рассчитывалось для образца, в котором при охлаждении растут дисперсные частицы – кристаллы, а также для образца, в котором кроме кристаллов присутствуют другие частицы с неизменными во времени размерами – металлические частицы.

Существенным является то, что площадь сечения лазерного пучка, падающего на образец, достаточно мала, так что можно было не учитывать краевые эффекты, связанные с более интенсивным ростом кристаллов в периферийных областях образца.

Моделирование показателя рассеяния отдельной частицы проводилось с использованием теории Ми [2–4].

Для тонкого слоя вещества интенсивность света, прошедшего через рассеивающую среду, в приближении однократного рассеяния можно представить в виде

И.Н.Шиганов, Д.М.Мельников, М.А.Якимова. Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, Россия, 105005 Москва, 2-я Бауманская ул., 5, стр. 1; e-mail: Daenoor@gmail.com

Поступила в редакцию 25 сентября 2015 г., после доработки – 25 апреля 2016 г.

$$I = I_0 \exp(-lK_{\text{ext}}), \tag{1}$$

где I – интенсивность прошедшего излучения; I_0 – интенсивность падающего излучения; l – оптическая толщина слоя; K_{ext} – показатель ослабления излучения.

Согласно теории Ми сечение рассеяния излучения одиночной частицей находится из выражения [4]

$$C_{\text{sct}} = \frac{2\pi}{k^2} \operatorname{Re} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1)(a_j + b_j), \tag{2}$$

где k – волновое число;

$$a_j = \frac{m\psi_j(mx)\psi'_j(x) - \psi_j(x)\psi'_j(mx)}{m\psi_j(mx)\xi'_j(x) - \xi_j(x)\psi'_j(mx)}, \tag{3}$$

$$b_j = \frac{\psi_j(mx)\psi'_j(x) - m\psi_j(x)\psi'_j(mx)}{\psi_j(mx)\xi'_j(x) - m\xi_j(x)\psi'_j(mx)} \tag{4}$$

– функции рассеяния. Функции в (3), (4) определяются из соотношений

$$\psi_j(x) = xJ_j(x), \tag{5}$$

$$\xi_j(x) = xH_j(x) = x[J_j(x) + iY_j(x)], \tag{6}$$

$$m = n - i\chi, \tag{7}$$

где m – комплексный показатель преломления вещества; n – показатель преломления; χ – показатель поглощения; $J_j(x)$ – функция Бесселя первого рода; $Y_j(x)$ – функция Бесселя второго рода; $H_j(x)$ – функция Ханкеля первого рода;

$$x = 2\pi r m / \lambda; \tag{8}$$

r – размер частицы.

Показатель ослабления излучения для группы частиц

$$K_{\text{ext}} = N_0 \int_0^{\infty} C_{\text{sct}}(r)g(r)dr, \tag{9}$$

где N_0 – концентрация кристаллических частиц в слое; $g(r)$ – нормированная плотность распределения частиц в слое (в см^{-1}) по размерам, которая в рассматриваемом случае является функцией времени. В расчетах распределение частиц по размерам принимается гауссовым.

Концентрация кристаллических частиц в образце может быть рассчитана как отношение доли кристаллизовавшегося объема к объему образца, участвующему в ослаблении пучка. Она зависит от скорости охлаждения, состава и структуры вещества. Для сред со сложным химическим составом могут иметь место несколько механизмов замораживания [5]. В настоящей работе исследуется только механизм кристаллизации с равномерным ростом зародышей, преобладающий в рассматриваемых веществах. В этом случае рост кристаллов в среде может быть описан по классической схеме Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова, согласно которой доля кристаллизовавшегося объема $q(t)$ определяется выражением [6]

$$q(t) = \exp\left[-\int_0^t U(t')V(r(t,t'))dt'\right], \tag{10}$$

где t – текущий момент времени; t' – момент времени, соответствующий началу охлаждения; $U(t')$ – интенсивность (в $\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$) возникновения новой фазы (число кристаллов) на единицу объема некристаллизовавшейся среды в единицу времени, зависящая в общем случае от времени; $V(r(t,t'))$ – объем изолированного зародыша, возникающего в момент времени t' и в момент времени t имеющего размер r .

Данная модель адекватно отражает процесс замораживания образца, если выполняются следующие условия:

- вследствие малой толщины кюветы градиенты температур, обусловленные влиянием ее стенок, малы, и параметры образца могут считаться постоянными в объеме, заполняемом световым пучком;

- объем среды достаточно мал, чтобы можно было считать интенсивность возникновения кристаллов $U(t)$ постоянной во времени и полагать, что все кристаллы зародились в момент времени t_0 ;

- при минимальной наблюдаемой в экспериментах температуре доля твердой фазы невелика, поэтому взаимодействие кристаллов друг с другом и с кюветой может не учитываться;

- форма всех кристаллов одинакова и не зависит от времени;

- излучение взаимодействует только с областью образца, удаленной от ее боковых границ, поэтому размер кристалла является функцией только времени и не зависит от пространственного положения частиц;

- металлические примеси не являются центрами роста кристаллов;

- геометрические параметры металлических частиц не изменяются при понижении температуры.

Интенсивность возникновения кристаллов U определяется выражением [7]

$$U = \frac{v_{\text{cool}}}{V_{\text{sm}}T_0}, \tag{11}$$

где v_{cool} – скорость охлаждения образцов (в $^{\circ}\text{C}/\text{с}$); V_{sm} – объем образца, взаимодействующий с излучением; T_0 – начальная температура.

Объем изолированного кристалла определяется по формуле

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(r_0 + at)^3, \tag{12}$$

где r_0 – размер кристалла в начальный момент времени; a – скорость роста кристалла при заданной скорости охлаждения, являющаяся константой [8] для данной среды.

Согласно (10)–(12) концентрация кристаллических частиц

$$N_0(t) = \left[1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi tr^3 \frac{v_{\text{cool}}}{V_{\text{sm}}T_0}\right)\right]V_{\text{sm}}^{-1}. \tag{13}$$

Суммарный показатель ослабления излучения базового раствора и раствора с металлическими частицами определяется как сумма показателей для каждого компонента:

$$K_{\text{ext}}^{\Sigma} = K_{\text{ext}}^{\text{cr}} + K_{\text{ext}}^{\text{mc}} = N_0 \int_0^{\infty} C_{\text{sct}}^{\text{cr}}(r)g(r)dr + N_{\text{mc}}C_{\text{sct}}^{\text{mc}}, \tag{14}$$

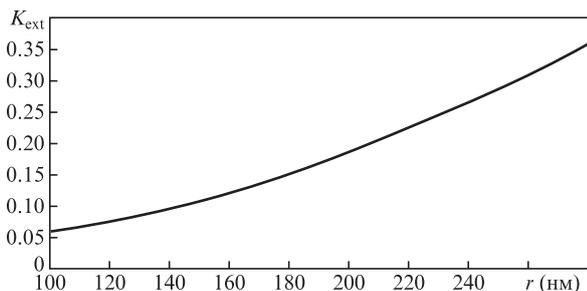


Рис.1. Показатель ослабления излучения с длиной волны 532 нм в зависимости от размера частиц.

где K_{ext}^{cr} и K_{ext}^{me} – показатели ослабления кристаллов и металлических частиц соответственно; C_{sct}^{cr} и C_{sct}^{me} – сечения рассеяния излучения кристаллом и одиночной металлической частицей соответственно; N_{me} – концентрация металлических частиц. Как было сказано выше, геометрические и оптические параметры металлических частиц в рассматриваемом диапазоне температур заметно не изменяются, поэтому их вклад в суммарный показатель ослабления K_{ext}^{Σ} будет постоянным, в то время как вклад растущих кристаллов – переменным [9].

На рис.1 приведена зависимость показателя ослабления излучения частицами (кристаллами) рассеивающего раствора при изменении их размеров от 100 до 280 нм. Для оценки вклада в суммарный показатель рассеяния можно с использованием соотношений (1) и (14) построить итоговые зависимости изменения интенсивности излучения для разных концентраций примеси. Эти зависимости показаны на рис.2.

Выражение (1) с учетом (14) примет вид

$$I = I_0 \exp \left\{ -I \left[N_0 \int_0^{\infty} C_{sct}^{cr}(r) g(r) dr + N_{me} C_{sct}^{me} \right] \right\}. \quad (15)$$

Обозначим интенсивность света, прошедшего через чистый образец, как I_1 , а через образец с примесью – как I_2 . Тогда, используя приведенные выше зависимости, запишем искомое выражение для экспериментального определения концентрации металлических частиц:

$$N_{me} = \frac{\ln(I_1/I_0) - \ln(I_2/I_0)}{I C_{sct}^{me}}. \quad (16)$$

Данное выражение применяется для расчета концентрации металлических частиц во всем диапазоне темпера-

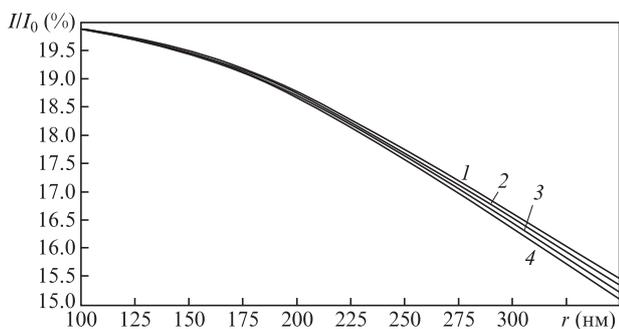


Рис.2. Зависимости от размера кристаллов интенсивности лазерного излучения после взаимодействия с чистым образцом (1) и образцами с концентрацией металлических частиц 1% (2), 2% (3) и 3% (4). Размер металлических частиц 300 нм.

тур охлаждения. Концентрация $N_{me}(t)$ будет неизменной, если металлические примеси не являются центрами роста кристаллов.

3. Методика эксперимента

В качестве модельной среды для эксперимента выбрано минеральное масло. В процессе охлаждения в средах такого типа происходит рост центров кристаллизации – кристаллов парафиновой фракции, что позволяет считать их коллоидными растворами в определенном (согласно размерам кристаллов) диапазоне температур [5].

Схема экспериментальной установки (лазерного нефелометра) приведена на рис.3. Излучение непрерывно лазера (вторая гармоника Nd:YAG-лазера) 1 с длиной волны 532 нм после прохождения через диафрагму 2 падало по нормали на кювету 3 с длиной оптического пути 30 мкм. Изменение температуры образца осуществлялось с помощью встроенного кольцевого элемента Пельтье 4. Диафрагма 2 пропускает излучение, распространяющееся в малом телесном угле, что позволяет не учитывать кратность рассеяния выше первой. Излучение регистрируется фотодиодом 5. Для измерения температуры образца использовалась термопара. Исходя из данных работы [10] скорость охлаждения образцов устанавливалась равной 7 °С/мин. При такой скорости происходит достаточное равномерное застывание вещества. Погрешность измерения рассеянной мощности излучения составила ~5%, что является хорошим результатом для нефелометрических измерений.

Малая толщина кюветы позволяет компенсировать пространственную неоднородность застывания жидкости. При скорости 7 °С/мин фронт охлаждения масла распространяется по стеклу (материалу, из которого изготовлена кювета), т.е. от периферии образца к центру. При максимальном сближении границ кюветы происходит наложение фронтов охлаждения, что снижает влияние неоднородности застывания.

Эксперименты проводились со стандартными образцами минерального масла и с аналогичными образцами, в которые в качестве посторонней примеси добавлялись металлические (стальные) частицы. Анализ распределе-

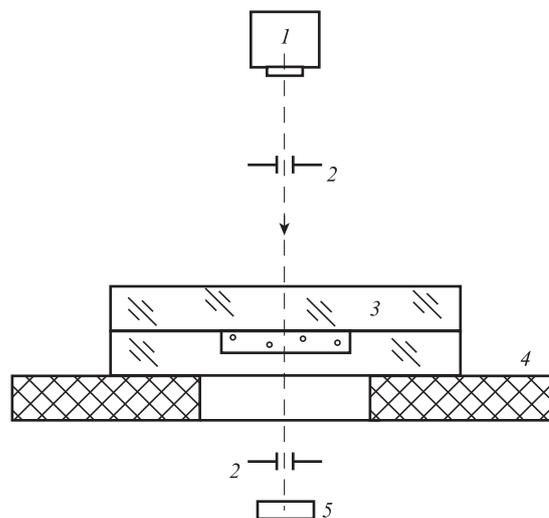


Рис.3. Схема эксперимента: 1 – источник лазерного излучения; 2 – диафрагма; 3 – кювета с образцом; 4 – термоэлемент; 5 – фотодиод.

ния частиц был выполнен с помощью лазерного дифрактометра Microtrac BlueWave (Microtrac Inc., США). Результаты показали, что распределение частиц по размерам является гауссовым со средним диаметром частиц 300 нм и среднеквадратичным отклонением 30 нм. Образцы минерального масла с добавленными частицами подвергались ультразвуковой гомогенизации. Наблюдения, проводившиеся с использованием фазоконтрастного микроскопа, показали, что во время экспериментов не происходило осаждения частиц металла на стенки кюветы.

4. Обсуждение результатов

В рамках данной работы была проведена серия экспериментов для определения коэффициента рассеяния излучения образцами чистого минерального масла и минерального масла, в которое были добавлены монодисперсные металлические частицы с концентрацией 1% и 2%. Целью наших экспериментов была проверка правильности работы предлагаемой математической модели, а именно допустимости предположений об однократности рассеяния излучения, о независимости скорости роста кристаллов от положения лазерного пучка в плоскости кюветы, о том, что примеси не являются центрами роста кристаллов и др. Согласие теоретических и экспериментальных результатов свидетельствовало о справедливости всех принятых предположений. Кроме того, исследовалась возможность практического применения описываемой методики для анализа коллоидных растворов и растворов с механическими примесями.

На рис.4 приведены экспериментальные зависимости интенсивности прошедшего через образец излучения от температуры среды. Видно, что различие в зависимостях для чистого образца и образцов с примесями металлических частиц наблюдается, начиная с температур, превышающих температуру фазового перехода (это важно для практического применения метода, поскольку позволяет использовать его для контроля чистоты жидких сред без глубокого охлаждения, что уменьшает затраты времени и энергии). В дальнейшем интенсивность прямо прошедшего излучения для чистого образца уменьшается существенно медленнее, чем для загрязненных образцов, очевидно вследствие меньшего коэффициента рассеяния. Кривые для образцов с различными концентрациями частиц практически совпадают до температуры около 0°C. При дальнейшем охлаждении различие значений интенсивности становится существенным, что позволяет обеспечивать

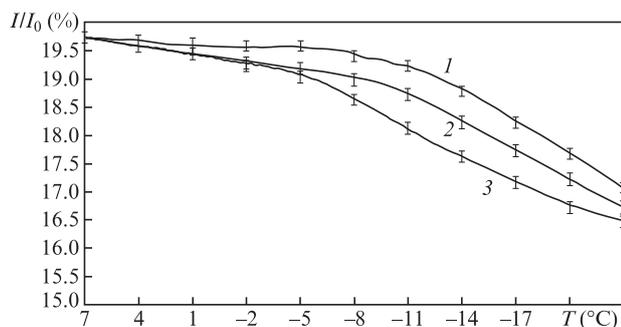


Рис.4. Зависимости от температуры образцов интенсивности лазерного излучения после взаимодействия с чистым образцом (1) и образцами с концентрацией металлических частиц 1% (2) и 2% (3).

высокую разрешающую способность метода и определять концентрацию примесей с большой точностью. При этом оптимальными для этих целей являются температуры ниже -8°C .

Было проведено сравнение экспериментальных данных (рис.4) с теоретическими, приведенными на рис.1 и 2. Для установления соответствия между величинами, приведенными на этих рисунках, использовались выражения (12)–(16). Экспериментальные кривые качественно и количественно соответствуют теоретическим. В начале процесса охлаждения, при положительных температурах, некоторые несоответствия между теоретическими и экспериментальными результатами могут быть объяснены влиянием механизмов замерзания, не учтенных при построении математической модели. При низких температурах (ниже -18°C) отклонения от теоретических данных возникают ввиду того, что концентрация кристаллов становится столь высокой, что рассеяние излучения нельзя считать однократным, и закон Бугера – Ламберта – Бера оказывается неприменимым. Кроме того, высокая концентрация кристаллов приводит к тому, что нельзя не учитывать их взаимное влияние. В результате можно ограничить область оптимальных температур интервалом от -8°C до -18°C .

По результатам экспериментов был выполнен расчет концентрации частиц, добавленных в образец. Для этих целей были вычислены зависимости I_1/I_0 и I_2/I_0 от времени (которое в проводимом эксперименте линейно связано с температурой вещества). После подстановки указанных зависимостей в (16) была определена функция $N_{\text{me}}(t)$. Значение концентрации металлических частиц N_{me} , определенное во всем исследуемом интервале температур, остается постоянным (с погрешностью, не превышающей 2%). Это говорит о том, что в описанных экспериментальных условиях металлические частицы не являются центрами роста кристаллов, т.е. исходное предположение верно и предлагаемая математическая модель применима в этих условиях.

Отклонение измеренной концентрации частиц от истинного значения составило 8% (для концентраций примесей в образце 1% и 2%), что является хорошим результатом для нефелометрических измерений.

5. Заключение

В настоящей работе исследовано взаимодействие лазерного излучения с рассеивающими жидкими средами в условиях их застывания по механизму кристаллизации. Показатель ослабления излучения рассматривается как функция времени. Проанализировано влияние частиц с неизменным размером на коэффициент рассеяния раствора в процессе его застывания. Выведена зависимость для расчета концентрации металлических частиц (примесей) в растворе при их размерах от 100 до 280 нм. Расчет проводился по результатам эксперимента, в котором раствор охлаждался до начала роста в нем кристаллов при одновременном просвечивании его лазерным излучением.

По результатам проведенного исследования была предложена расчетная методика для определения концентрации металлических частиц в жидких рассеивающих средах при их охлаждении методом лазерной нефелометрии. Показано, что для этих целей может использоваться математический аппарат теории Ми совместно с тео-

рией кристаллизации вещества Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова, что позволяет измерять концентрации с приемлемой для экспресс-методов точностью за один цикл охлаждения образца. Сравнение результатов расчетов и экспериментов показало, что относительная точность методики составила около 8%.

Таким образом, описанный метод и экспериментальная установка могут быть использованы для определения концентрации механических примесей в жидких рассеивающих средах. Кроме того, установка может применяться для исследования процесса охлаждения жидких рассеивающих сред, поскольку при этом минимизируется влияние внешних факторов на результаты экспериментов.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 141901216.

1. Коротаяева М.А., Григорьянц А.Г., Алехнович В.А. *Вестник МГТУ им. Н.Э.Баумана. Сер. Естественные науки. Спец. выпуск «Прикладная математика и механика»*, **5**, 55 (2012).
2. Хюлст Г. *Рассеяние света малыми частицами* (М.: ИЛ, 1961).
3. Дейрменджан Д. *Рассеяние электромагнитного излучения сферическими полидисперсными частицами* (М.: Мир, 1971).
4. Борен К., Хафмен Д. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (М.: Мир, 1986).
5. Гуров Ю.П. *Канд. дис.* (Тюмень, ТюмГНГУ, 2003).
6. Колмогоров А.Н. *Изв. АН СССР. Сер. математич.*, **3**, 355 (1937).
7. Löwen H., Palberg T., Simon R. *Phys. Rev. Lett.*, **70** (10), 1557 (1993).
8. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. *Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ* (М.: Химия, 1968).
9. Revall J. *Appl. Opt.*, **48**, 2149 (2009).
10. Мельников Д.М., Шиганов И.Н. *Вестник МГТУ им. Н.Э.Баумана. Сер. Машиностроение*, **5**, 51 (2012).